

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-154629

(43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.CI.

H01G 9/058

H01G 9/016

(21)Application number : 09-320124

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 20.11.1997

(72)Inventor : KAZUHARA MANABU

HIRATSUKA KAZUYA

IKEDA KATSUHARU

KAWASATO TAKESHI

(54) ELECTRODE DOUBLE-LAYER CAPACITOR, ELECTRODE BODY USED THEREIN AND MANUFACTURE OF ELECTRODE BODY**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electric double-layer capacitor having intensive junction strength between an electrode and a current collector, and excellent charge and discharge characteristics.

SOLUTION: In an electric double-layer capacitor having an electrode body, which is formed by integrating a polarizable electrode, containing a carbon material and a bonding material, the bonding material contains one or more kinds of copolymers such as a perfluoro (alkylvinylether/vinylidene fluoride copolymer, a hexafluoropropylene/vinylidene fluoride copolymer, a chlorotrifluoroethylene/vinylidene fluoride copolymer, a tetrafluoroethylene vinylidene fluoride copolymer, a hexafluoroacetone/vinylidene fluoride copolymer and a chlorotrifluoroethylene/vinylene carbonate copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-154629

(43)公開日 平成11年(1999)6月8日

(51)Int.Cl.⁶

H 01 G 9/058
9/016

識別記号

F I

H 01 G 9/00

3 0 1 A
3 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平9-320124

(22)出願日

平成9年(1997)11月20日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 敦原 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 平塚 和也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 池田 克治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気二重層キャパシタ、同キャパシタ用電極体、及び同電極体の製造方法

(57)【要約】

【課題】電極と集電体との接合強度が強く、充放電サイクル特性に優れる電気二重層キャパシタの提供。

【解決手段】炭素材料と結合材とを含んでなる分極性電極を金属集電体と一体化させた電極体と有機電解液とを有する電気二重層キャパシタにおいて、前記結合材がパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)／フッ化ビニリデン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体等を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素材料と結合材とを含んでなる分極性電極を金属集電体と一体化させてなる有機電解液使用電気二重層キャパシタ用電極体において、前記結合材が、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)／フッ化ビニリデン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体、クロロトリフルオロエチレン／フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン／フッ化ビニリデン共重合体、ヘキサフルオロアセトン／フッ化ビニリデン共重合体及びクロロトリフルオロエチレン／ビニレンカーボネート共重合体からなる群から選ばれる1種以上の共重合体を含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極体。

【請求項2】結合材が、前記共重合体とポリフッ化ビニリデンとからなる請求項1記載の電気二重層キャパシタ用電極体。

【請求項3】結合材は、ポリフッ化ビニリデンが10～95重量%含まれる請求項2記載の電気二重層キャパシタ用電極体。

【請求項4】請求項1、2又は3記載の電極体を正極体及び負極体とし、セパレータを介して対向させ、有機電解液を含浸させてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項5】パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)／フッ化ビニリデン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体、クロロトリフルオロエチレン／フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン／フッ化ビニリデン共重合体、ヘキサフルオロアセトン／フッ化ビニリデン共重合体及びクロロトリフルオロエチレン／ビニレンカーボネート共重合体からなる群から選ばれる1種以上の共重合体を有機溶剤に溶解した溶液に、炭素材料を分散させてスラリとなし、該スラリを金属集電体に塗工し、乾燥することを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気二重層キャパシタ、特に大容量の電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解液との界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積することを原理としており、電気二重層キャパシタの容量密度を向上させるために、分極性電極には高比表面積の活性炭、カーボンブラック等の炭素材料、金属又は導電性金属酸化物の微粒子等が用いられている。

【0003】分極性電極は、効率よく充電及び放電するため、金属や黒鉛等の抵抗の低い層又は箔からなる集電体と接合されている。集電体としては、通常電気化学的に耐食性の高いアルミニウムなどのバルブ金属、ステンレス鋼等が使用されている。

【0004】電気二重層キャパシタの電解液としては有機電解液と水系電解液があるが、耐電圧が高く充電状態のエネルギー密度を大きくできることから、有機電解液を用いた電気二重層キャパシタが注目されている。有機電解液を用いる場合、電気二重層キャパシタセルの内部に水分が存在すると水分の電気分解により性能が劣化するため、分極性電極を充分に脱水する必要があり、通常、減圧下で加熱する乾燥処理が施されている。

【0005】分極性電極としては主に活性炭が主成分として使用されるが、活性炭は通常粉末状であるため、例えばポリテトラフルオロエチレン等の含フッ素樹脂を含む結合材と混合してシート状の電極に成形し、導電性接着層を介して集電体と電気的に接続させて電極体を形成している。このような電極体の抵抗を低減するためには、シート電極の厚さを薄くすることが有効であるが、例えば100μmの厚さのシート電極を連続的かつ工業的に成形することは困難である。

【0006】また、例えばカルボキシメチルセルロース等のセルロース系結合材と水とを混合しこれに活性炭を分散させてスラリとなし、これを集電体に塗布、乾燥して電極体とする方法がある。しかし、この方法では接着力が弱く、電極と集電体との接合強度が小さいうえにセルロースの耐熱性が乏しく、加熱真空乾燥により電極内の水分等の不純物を充分に除去できない難点がある。

【0007】これに対し、ポリフッ化ビニリデン等の結合材と該結合材が可溶な溶媒とからなる液に活性炭を分散させてスラリとなし、これを集電体に塗布、乾燥して電極体とする方法もある。しかし、ポリフッ化ビニリデンは耐熱性はセルロース系結合材よりは優れるものの、金属集電体に対する密着性が小さく、電極と集電体との接合強度が弱かった。そのため、大電流での充放電サイクルにより、電気二重層キャパシタの性能が劣化する問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、炭素材料と結合材とからなる分極性電極と金属集電体との接合強度が強く、耐電圧が高く、充放電サイクル特性に優れる電気二重層キャパシタの提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、炭素質材料と結合材とを含んでなる分極性電極を金属集電体と一体化させてなる有機電解液使用電気二重層キャパシタ用電極体において、結合材が、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)／フッ化ビニリデン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体、クロロトリフルオロエチレン／フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン／フッ化ビニリデン共重合体、ヘキサフルオロアセトン／フッ化ビニリデン共重合体及びクロロトリフルオロエチレン／ビニレンカーボネート共重合体からなる群から選ばれる1種以上の共重合体を含むこ

とを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極体と、該電極体を有する電気二重層キャパシタを提供する。

【0010】本明細書においてA/B共重合体とは、Aに基づく重合単位とBに基づく重合単位とを含む共重合体を示す。そして、A/B共重合体はAに基づく重合単位とBに基づく重合単位のほかにこれらと共に重合できる他の単量体に基づく重合単位を30重量%以下含んでもよい。また、本明細書では、炭素材料と結合材とを含んでなる分極性電極を金属集電体と一体化したものを電極体といい、これを正極側に用いる場合は正極体、負極側に用いる場合は負極体という。

【0011】パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)／フッ化ビニリデン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体、クロロトリフルオロエチレン／フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン／フッ化ビニリデン共重合体、ヘキサフルオロアセトン／フッ化ビニリデン共重合体及びクロロトリフルオロエチレン／ビニレンカーボネート共重合体からなる群から選ばれる1種以上の共重合体は、従来より結合材として使用されているカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等よりも有機系電気二重層キャパシタ用電解液に對して安定であり、また熱安定性も高く、電気化学的にも不活性であるので好ましい。

【0012】なかでも、フッ化ビニリデン／パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体は結合力が強く、分極性電極からなる層の強度を強くできるので好ましい。

【0013】本発明におけるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)としては、例えばパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)等が挙げられる。

【0014】本発明における結合材は、前記共重合体と他のポリマーとの混合物であってもよい。他のポリマーとしては、従来公知の結合材がいずれも使用でき、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。特に前記共重合体とポリフッ化ビニリデンとの混合物を結合材とすることが好ましい。

【0015】すなわち、ポリフッ化ビニリデンは、有機電解液に對して安定であり、また電解液に使用される有機溶媒中でほとんど膨潤しない。しかし、金属に対する密着性は低く、ポリフッ化ビニリデンのみからなる結合材を使用した分極性電極を金属集電体と一体化させると、電極が金属集電体から剥離しやすく、充放電サイクルにより劣化しやすい。

【0016】一方、前記共重合体は、金属との密着性が優れているため、分極性電極を金属集電体に強固に結着

できるので充放電サイクルによる劣化が少ない。しかし、共重合体の組成比にもよるが、電解液に使用される有機溶媒にさらすと膨潤しやすく、特に60～70℃において膨潤が著しい場合がある。

【0017】ところが、本発明者らが検討した結果、ポリフッ化ビニリデンと前記共重合体との混合物を結合材として使用すると、膨潤を抑えかつ分極性電極と金属集電体との密着性を高められることが判明した。

【0018】この場合、結合材中にポリフッ化ビニリデンは10～95重量%含まれることが好ましい。10重量%未満であると、有機電解液による結合材の膨潤を抑制する効果が少ない。また、95重量%を超えると分極性電極と金属集電体との密着性が不充分になりやすい。ポリフッ化ビニリデンが40～90重量%であるとより好ましい。

【0019】本発明において、分極性電極中に結合材は3～30重量%含まれることが好ましい。結合材が分極性電極中に3重量%以上含まれることによって実用性のある電極シートの強度が得られる。しかし、結合材が多くなると分極性電極の電気抵抗が大きくなるので30重量%以下とするのが好ましい。より好ましくは結合材は5～15重量%である。

【0020】本発明の電気二重層キャパシタの分極性電極の炭素材料としては、電気化学的に不活性な高比表面積の材料であれば使用できるが、比表面積が大きい活性炭粉末を主成分とするのが好ましい。また、活性炭粉末以外の、カーボンブラック、ポリアゼン、金属微粒子、導電性金属酸化物微粒子等の大比表面積の材料も好ましく使用できる。

【0021】本発明における分極性電極は、抵抗を低くするためにカーボンブラックや黒鉛等の導電材を含んでもよい。導電材は分極性電極中に3～20重量%含まれることが好ましい。

【0022】本発明における金属集電体としては、アルミニウム又はアルミニウム合金が好ましい。特に純度が99.9%以上で、銅の含有量が0.015重量%以下であるアルミニウムが好ましい。金属集電体は表面が粗面化されていると分極性電極との密着性が高まるので好ましい。表面の粗面化は化学エッティングや交流エッティングにより行うことが好ましい。

【0023】本発明の電気二重層キャパシタに使用される有機電解液は特に限定されず、公知の有機溶媒にイオン解離性の塩類を含む有機電解液を使用できる。なかでも $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$ 、 $R^1 R^2 R^3 R^4 P^+$ （ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はアルキル基で、それぞれ同じでも異なっていてもよい）等で表される第4級オニウムカチオンと、 $B F_4^-$ 、 $P F_6^-$ 、 $C_1 O_4^-$ 、 $C F_3 S O_3^-$ 等のアニオンとからなる塩を有機溶媒に溶解させた有機電解液を使用するのが好ましい。

【0024】上記有機溶媒としては、プロピレンカーボ

ネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類、スルホラン、又はこれらの混合溶媒が好ましく使用できる。

【0025】本発明の電気二重層キャパシタのセパレータとしては、セルロース系電解紙、セルロースとガラス繊維の混紡紙、ガラス繊維マット、多孔質ポリプロピレンシート、多孔質ポリテトラフルオロエチレンシート等が使用できる。なかでも耐熱性が高く、含水率の低いガラス繊維マット、多孔質ポリテトラフルオロエチレンシートが好ましい。

【0026】本発明における電極体は、例えば以下のようにして作製できる。結合材をN-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPという)等の有機溶剤に溶解し、この溶液に炭素材料粉末、導電材を分散させてスラリとする。このスラリを集電体の表面にダイコーダ、ドクターブレード、アプリケータ等によって塗工し、予備乾燥後、加熱、好ましくは減圧下で加熱乾燥し、集電体と分極性電極を一体化させる。こうして得られた電極体は、集電体と電極とが強固に接合されている。

【0027】本発明の電気二重層キャパシタは、例えば一対の帯状の電極体を正極体及び負極体とし、間に帯状のセパレータを介在させて巻回して素子とし、有底円筒型ケースに収容し、有機電解液を該素子に含浸させ、正極端子と負極端子を有する蓋体により封口することにより得られる。このとき、ケース材質はアルミニウムであることが好ましい。

【0028】また、例えば矩形の複数枚の電極体を同数枚の正極体及び負極体とし、間にセパレータを介在させて交互に積層して素子とし、前記複数枚の正極体及び負極体からはそれぞれリードをとりだして有底角型アルミニウムケースに収容し、有機電解液を前記素子に含浸させた後、正極端子と負極端子を有する蓋体を取り付け、レーザー溶接等により封口することにより角型電気二重層キャパシタを構成してもよい。

[0029]

【実施例】 [例1] 純度9.9.8重量%以上であり、かつ銅の含有量が0.05重量%未満のアルミニウム箔に對して交流2段エッティングを行い、両面を粗面化した。得られたアルミニウム箔は厚さ1.9μmで、粗面化層の片側あたりの厚さは1.8μmであった。表面を2万倍で電子顕微鏡観察すると海綿状であり、平均孔径0.1μmのエッティング孔が1cm²あたりに約70億個存在した。引っ張り破断強度は箔幅1cmあたり1.7kgであった。このアルミニウム箔を集電体とした。

【0030】 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_3$ / フッ化ビニリデン共重合体 ($\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_3$ に基づく重合単位とフッ化ビニリデンに基づく重合単位とが重量比で 11/89、THF を溶媒とした極限粘度は 1.4 dL/g) 5 重量部とポリフッ化ビニリデン

ン5重量部とをNMPに溶解させ、これに活性炭粉末80重量部とカーボンブラック10重量部とを分散させて 固形分16重量%のスラリとし、上記集電体の両面に塗 布し、120°Cで30分乾燥した後180°Cで30分乾 燥し、プレス圧延して厚さ100μmとし、幅100m mの帯状分極性電極体を2枚切り出した。

【0031】この2枚の分極性電極体は、リード端子を接合した後、厚さ $50\mu\text{m}$ のレーヨン繊維製セパレータを介して巻回し、直径48mm、高さ105mmの巻回素子とし、130°Cで5時間真空乾燥して不純物を除去した。この巻回素子に 1.5mol/L の $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NPF}_6$ を溶質とするプロピレンカーボネート溶液を電解液として真空含浸させた。

【0032】この素子に対して40°Cで2.5Vの直流電圧を5時間印加した後、有底円筒状アルミニウムケースに収容し、正極端子、負極端子、防爆弁を有する円盤状フェノール樹脂上蓋を用い、上蓋周囲のアルミケース開口端部を折り曲げて封口し、定格電圧2.5V、容量1000F、直径51mm、高さ123mmの電気二重層キャパシタとした。

【0033】この電気二重層キャパシタに周囲温度45°Cにて直流電圧2.5Vから1Vまで電流10Aで充放電サイクル試験を行った。その結果、2万回後の容量維持率は90%であった。また、周囲温度65°Cにて同様の充放電サイクル試験を行ったところ、1万回後の容量維持率は85%であった。

【0034】また、電極体のアルミニウム箔と分極性電極との間をカッターナイフで切り離そうとしたところ、アルミニウム箔には相当量の電極物質が付着して残っていた。

【0035】[例2] $CF_2 = CFCOCF_2$ CF_2 CF_3 / フッ化ビニリデン共重合体のかわりにヘキサフルオロアセトン/フッ化ビニリデン共重合体 (ヘキサフルオロアセトンに基づく重合単位とフッ化ビニリデンに基づく重合単位とが重量比で 12/88、ジメチルアセトアミドを溶媒として用いてゲル浸透クロマトグラフィ (以下、GPC という) で測定して算出した数平均分子量は 9 万 6 千) を用いたほかは例 1 と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0036】例1と同様に45℃で充放電サイクル試験を行ったところ容量維持率は85%であった。また、例1と同様にカッターナイフで試験したところ、アルミニウム箔には相当量の電極物質が付着して残っていた。

【0037】[例3] $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{O} \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_3$ / フッ化ビニリデン共重合体のかわりにクロロトリフルオロエチレン/ビニレンカーボネート共重合体 (クロロトリフルオロエチレンに基づく重合単位とビニレンカーボネートに基づく重合単位とが重量比で 62/38 であり、GPC による数平均分子量は 10 万 5 千) を用いたほかは例 1 と同様にして電気二重層キャパシタを作製

した。

【0038】例1と同様に45℃で充放電サイクル試験を行ったところ容量維持率は80%であった。また、例1と同様にカッターナイフで試験したところ、アルミニウム箔には相当量の電極物質が付着して残っていた。

【0039】[例4] $CF_2 = CFOCF_2 CF_2 CF_3$ / フッ化ビニリデン共重合体のかわりにクロロトリフルオロエチレン/フッ化ビニリデン共重合体（クロロトリフルオロエチレンに基づく重合単位とフッ化ビニリデンに基づく重合単位とが重量比で44/56で、比重は1.85、GPCによる分子量は8万、ガラス転移温度は-5℃であり、ASTM D746の試験法に基づいて測定した脆化温度は-64℃）を用いたほかは例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0040】例1と同様に45℃で充放電サイクル試験を行ったところ容量維持率は88%であった。また、例1と同様にカッターナイフで試験したところ、アルミニウム箔には相当量の電極物質が付着して残っていた。

【0041】[例5] $CF_2 = CFOCF_2 CF_2 CF_3$ / フッ化ビニリデン共重合体のかわりにヘキサフルオロプロピレン/フッ化ビニリデン共重合体（ヘキサフルオロプロピレンに基づく重合単位とフッ化ビニリデンに基づく重合単位との重量比が39/61で、分子量は10万、ガラス転移温度は5℃であり、示差熱分析測定によれば融点なし）を用いたほかは例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。例1と同様に45℃で充放電サイクル試験を行ったところ、容量維持率は82%であった。また、例1と同様にカッターナイフで試験したところ、アルミニウム箔には相当量の電極物質が付着して残っていた。

【0042】[例6] $CF_2 = CFOCF_2 CF_2 CF_3$ / フッ化ビニリデン共重合体のかわりにテトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン共重合体（テトラフルオ

ロエチレンに基づく重合単位とフッ化ビニリデンに基づく重合単位とが重量比で73/27で、GPCによる分子量は13万5千）を用いたほかは例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0043】例1と同様に45℃で充放電サイクル試験を行ったところ容量維持率は85%であった。また、例1と同様にカッターナイフで試験したところ、アルミニウム箔には相当量の電極物質が付着して残っていた。

【0044】[例7] $CF_2 = CFOCF_2 CF_2 CF_3$ / フッ化ビニリデン共重合体を10重量部用い、ポリフッ化ビニリデンを用いなかつたほかは例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0045】例1と同様に45℃で充放電サイクル試験を行ったところ容量維持率は85%であった。また、例1と同様に65℃で充放電サイクル試験を行ったところ、1万回後の容量維持率は70%であった。例1と同様にカッターナイフで試験したところ、アルミニウム箔には相当量の電極物質が付着して残っていた。

【0046】[例8（比較例）] ポリフッ化ビニリデンのみをバインダとして電極中に10重量%含まれるように用いたほかは例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0047】例1と同様に45℃で充放電サイクル試験を行ったところ容量維持率は63%であった。また、例1と同様に65℃で充放電サイクル試験を行ったところ、1万回後の容量維持率は20%であった。例1と同様にカッターナイフで試験したところ、アルミニウム箔には電極物質がわずかしか付着して残っていなかった。

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、分極性電極と集電体との密着性が高い電極体が得られるため、この電極体を正極体及び負極体とする有機電解液系の電気二重層キャパシタは、充放電サイクル特性が優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 河里 健

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内